



TITLE:

回折実験でみる電荷秩序と相分離
(第47回物性若手夏の学校(2002年
度),講義ノート)

AUTHOR(S):

森, 茂生

CITATION:

森, 茂生. 回折実験でみる電荷秩序と相分離(第47回物性若手夏の学校
(2002年度),講義ノート). 物性研究 2002, 79(3): 558-567

ISSUE DATE:

2002-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97378>

RIGHT:

回折実験でみる電荷秩序と相分離

大阪府立大学総合科学部物質科学科
科学技術振興事業団、さがけ研究 21

森 茂生¹⁾

1.はじめに

3d 遷移金属酸化物は、電子間の相互作用が無視することができない強相関電子系物質群に属し、3d 電子のもっている電荷の自由度に加えて、スピンや軌道の自由度および電子系と格子系との相互作用が物理的性質に重要な役割を演じている[1]。電子相関を反映した物理現象のひとつとして、電荷秩序構造(状態)の形成を挙げることができる。電荷秩序状態は、verwey 転移として知られているマグネタイト Fe_3O_4 [2]、高温超伝導体の一つである $\text{La}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 1/8$)[3]、さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \sim 1/3, 1/2$)[4] において見出されてきた。このような電荷秩序状態の出現する起因としては、電子-電子相互作用によるもの(ウィグナー結晶)と、Jahn-Teller 効果のような電子-格子相互作用によるものがある[5]。一方、 $\text{La}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 1/8$)では、超伝導転移温度の抑制と、電荷、スピンの秩序形成およびその空間的、時間的な揺らぎとの相関関係が着目されている[3]。最近では、 AlV_2O_4 [6]や CuIr_2S_4 [7]などのスピネル化合物、 YFe_2O_4 等[8]においても電荷秩序構造が見出されている。これに対して、この講義で取り上げる $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ で代表されるマンガン酸化物では、電荷、軌道およびスピン間の強い相互作用に起因する静的な秩序状態が見出され[9,10]、超伝導現象との関連からもその秩序構造について議論が行われている[11]。

マンガン酸化物で見出された電荷・軌道秩序状態や巨大磁気抵抗効果(CMR)などの多彩な物性は、Mn イオンの 3d 電子の状態と密接に関係している[12]。特に、電荷・軌道秩序状態では、 Mn^{3+} イオンの持つ Jahn-Teller 効果が重要な役割を果たす。ここで取り上げる $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ では、Mn イオンは酸素イオンで形成される八面体の中心に位置していて、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンはそれぞれ $\text{Mn}^{3+}(3d^4; t_{2g}^3 e_g^1)$ および $\text{Mn}^{4+}(3d^3; t_{2g}^3)$ という電子配置を取る。特に、 Mn^{3+} イオンが酸素八面体の結晶場の影響により、酸素八面体の歪みを伴いながら、 e_g 軌道に含まれる二つの軌道が $d_{3z^2-r^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ 軌道に分裂する (Jahn-Teller 効果)。この時、エネルギー的に低い軌道となる $d_{3z^2-r^2}$ に電子が収容される。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の場合、Jahn-Teller 効果により酸素八面体が約 10%程度歪むことが中性子回折実験により明らかにされている[9]。こうした大きな歪みを持った Mn^{3+}O_6 八面体が長距離秩序化した状態が、電荷・軌道秩序状態と呼ばれているものである。

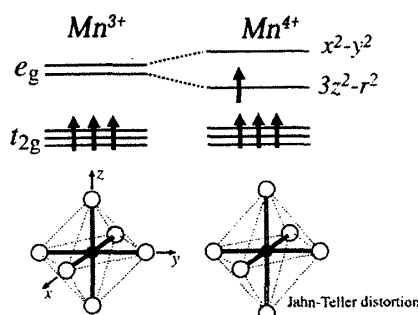


図 1. MnO_6 八面体の結晶場に置かれたときの(a) Mn^{3+} 及び(b) Mn^{4+} の電子状態

また、マンガン酸化物をはじめとする強相関電子系物質において、電子の局在性に起因した電荷秩序状態と電気の遍歴性による強磁性金属状態との相共存・相競合と巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移との相関に関して議論がされている[13]。最近、金属-絶縁体転移や巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物 $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ や $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ において、電気抵抗測定及び電子顕微鏡観察により、強磁性金属状態と反強磁性絶縁体状態である電荷・軌道秩序状態が相共存（相分離）していることが示された[13]。この研究を契機にして、強磁性金属状態と電荷・軌道秩序状態の共存は、層状マンガン酸化物をはじめ数多くの遷移金属酸化物において観測されるようになった。

ここでは、種々の遷移金属酸化物において見出されてきている電荷秩序構造について、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ を中心として、X線回折及び電子線回折法により得られている研究成果について紹介する。さらに、最近マンガン酸化物等で指摘されている電子相分離(electronic phase segregation)の可能性について述べる[14]。

2. $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ の電荷秩序構造

$(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 系では全組成範囲において固溶体を作り、Ca(キャリア)濃度(x)に依存した物性の変化を系統的に調べることができる[15]。その特徴は、Ca 濃度(x)が $x < 0.5$ の範囲では、基底状態が強磁性金属状態であるのに対し、 $x > 0.5$ の範囲では反強磁性絶縁体状態であることである。このことに加え、相境界にあたる $x = 0.5$ の組成では、強磁性金属状態から反強磁性絶縁体状態への転移が存在すると共に、最近の電子線[14]および中性子回折実験[9]から強磁性金属状態において不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序状態の存在が示唆されている。さらに、最近の中性子及びX線回折実験により、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序状態に対する構造モデルが提案されている[9]。 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 系は全組成範囲において室温では常磁性相で、図2で示すような斜方晶構造(空間群;Pnma)を取る。この構造の単位胞は、立方晶ペロブスカイト構造の単位胞を $a_c \times a_c \times a_c$ とした時、 $a_o \equiv \sqrt{2}a_c$, $b_o \equiv 2a_c$, $c_o \equiv \sqrt{2}a_c$ と書くことができる。この構造では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} はランダムに配置され空間的に区別することができないが、一方、電荷・軌道秩序状態では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} は空間的に1対1の比率で規則的に配列し、秩序構造を形成する。図3が現在提案された $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序状態の構造モデルである[9]。このモデルでは、電荷(Mn^{3+} と Mn^{4+})の秩序は基本周期(a_o)と同じ周期を持ち、超格子構造を形成しない。これに対して、 Mn^{3+}O_6 八面体が電子-格子相互作用によるJahn-Teller効果により大きな格子歪み(約10%)[9]を示し、その結果、この系では、 Mn^{3+} の e_g 軌道のひとつである $d_{3z^2-r^2}$ 軌道がエネルギー的に安定化する。ここで、ab面内における、Jahn-Teller効果による格子の歪み方に2つの自由度が存在する。このため、ab面内において、方位が互いに90度異なるように、歪んだ Mn^{3+}O_6 八面体が、交互に a_o 軸方向に2倍の周期で配列し、超格子構造が形成される。また、このモデルでは、 Mn^{4+} イオンは a_o 方向に対して2倍の周期で横波モードで変位している。

次に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$)で見いだされている電荷・軌道秩序状態の構造的特徴について述べる。図4は、 $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ の95Kでの電荷・軌道整列状態において得られた電子回折図形(a)及びその模式図(b)である。回折図形中には、斜方晶構造(空間群;Pnma)による基本格子反射に加えて、図中に矢印で示す位置に電荷・軌道整列状態を特徴づける超格子反射が存在する。この超格子反射の位置から、電荷・軌道秩序状態を特徴づける波数ベクトルは、 $\delta = 1/3a_o^*$ と表されることがわかる。また、Ca濃度(x)が

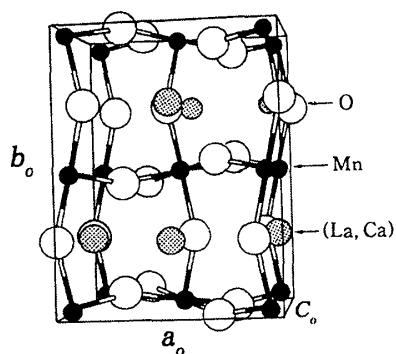


図 2.斜方晶構造 (空間群:Pnma)

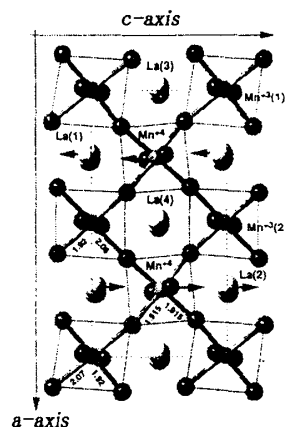


図 3. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ において提案されている電荷・軌道秩序構造

$x > 0.5$ 以上で出現する電荷・軌道整列状態での超格子反射の位置を調べた結果、Ca 濃度(x)と波数(δ)の間には、図 5 に示すような簡単な関係式 $\delta = 1 - x$ が成立していることがわかった。つまり、物質中のホール濃度(Mn^{3+} と Mn^{4+} の存在比)に対応して電荷・軌道秩序状態の波数ベクトルの大きさが変化するというものである。このことは、マンガン酸化物において低温領域で見いだされている秩序状態は、電荷の秩序的な配列を反映したもの(電荷・軌道秩序状態)であることを示している。また、図 5 と同様な関係は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$)において見いだされている電荷・軌道秩序状態においても成立していることがわかっている。

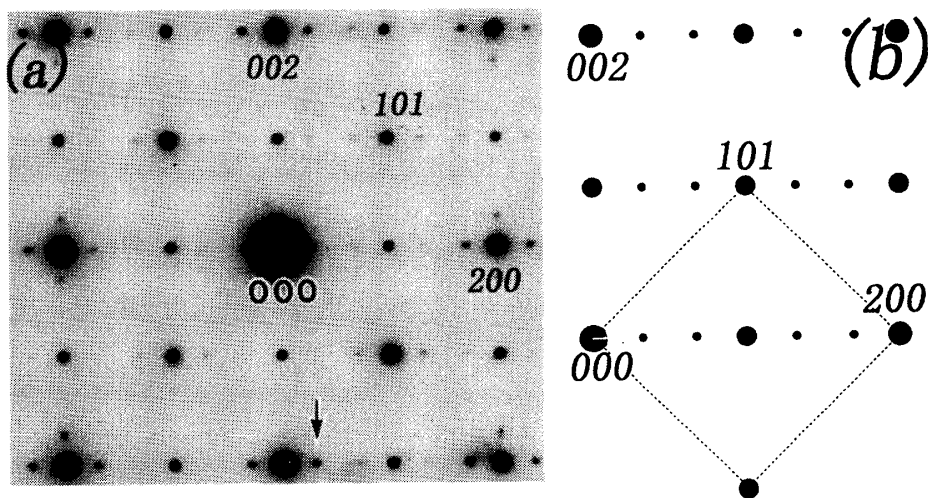


図 4. $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序状態での電子回折パターン(a)とその模式図(b)

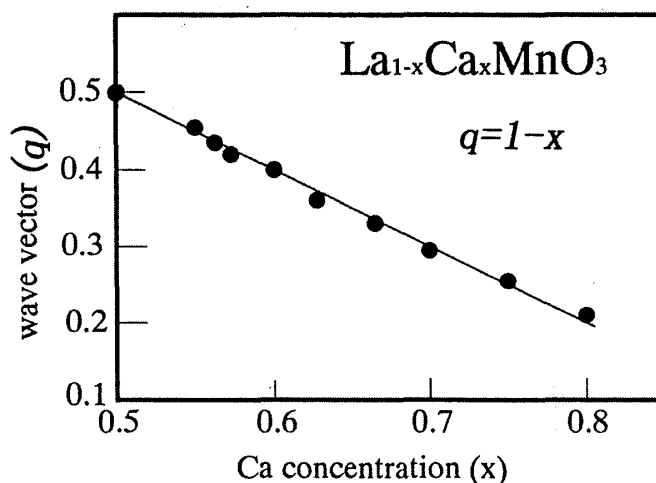


図 5. 電荷・軌道秩序構造を特徴づける波数ベクトル(q)と Ca 濃度 (ホール濃度) (x)の関係 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の場合)

そこで、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) において低温領域で見出された秩序構造の構造的特徴を調べるために、低温高分解能 TEM 観察を行った。図 6(a) は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 2/3$) において、約 80K で得られた高分解能格子像である。ここで $x = 2/3$ の場合、物質中には Mn^{3+} と Mn^{4+} が 1:2 の割合で存在していることに注意しよう。格子像中には、 $0.27\text{nm}(=a_0/2)$ に対応する格子縞に加えて、コントラストが強調された 2 本の黒い縞が対を形成して、 $1.65\text{nm}(=3a_0)$ の間隔で規則的に配列している。そこで、電荷・軌道秩序構造の周期が x に依存する(図 5)ことに着目して、系統的に x を変化させた $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) の高分解能 TEM 観察を行った。例として、図 6(b) に $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.6$) の 80K で得られた高分解能格子像を示す。格子像中には、図 6(a) と同様に、 0.27nm に対応する格子縞に加えて、コントラストが強調された 2 本の黒い縞が対を形成して存在しているのがわかる。さらに、2 本の黒い縞の対が $2a_0$ および $3a_0$ の周期を持ってランダムに存在しているのが観察された。この $2a_0$ および $3a_0$ の間隔で並んだ黒い縞の存在比は、Ca 濃度(x)に依存し、 $x = 0.6$ の場合、およそ 2 対 3 で存在していることがわかった。このことから、この黒い縞は電荷・軌道秩序構造に起因しているものであることがわかる。また、図 5 に示すように、組成範囲 $1/2 < x < 2/3$ や $2/3 < x < 3/4$ において、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造が存在する。高分解能格子像観察の結果、組成範囲 $1/2 < x < 2/3$ における不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造では、周期 $2a_0$ および $3a_0$ を持つ格子縞が空間的にランダムに配列するのに対して、組成範囲 $2/3 < x < 3/4$ では、周期 $3a_0$ と $4a_0$ を持つ格子縞がランダムに配列しているのが観察された。このことから、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造は、異なる 2 つの周期を持つ秩序構造が、ランダムに配列することにより生じていることがいえる[10,14]。

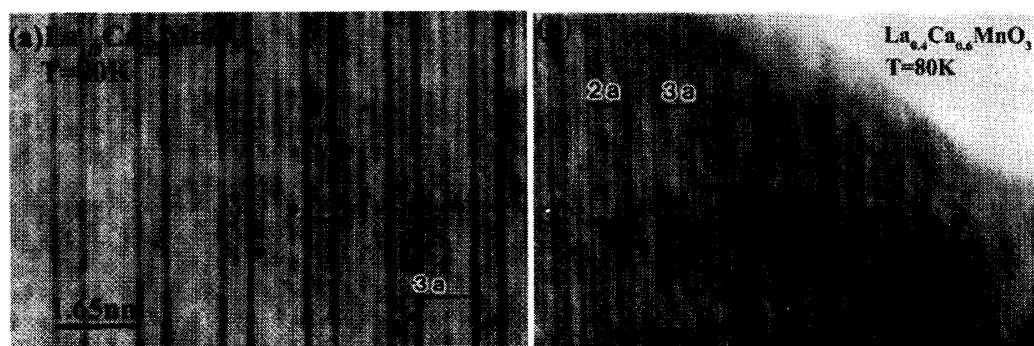


図 6. 電荷・軌道秩序状態での高分解能電子顕微鏡像（撮影温度；80K）

(a) $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (b) $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$

3. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の不整合-整合相転移と電子相分離

多くのマンガン酸化物 $\text{A}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ において電荷・軌道秩序状態や金属-絶縁体転移が存在することが明らかにされている。ここでは、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ での電荷・軌道秩序状態および金属-絶縁体転移に着目し、本物質での強磁性金属状態および最近、電子線回折やX線回折実験により見いだされた不整合-整合相転移に伴うマイクロ構造の変化について述べる。図 7 は、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の 95K での電荷・軌道秩序状態で得られた超格子暗視野像である。ここで、超格子暗視野像とは、電荷・軌道秩序状態による超格子反射を用いて撮影した暗視野像のことを指す。超格子暗視野像中において、明るいコントラストとしてみられる領域が電荷・軌道秩序状態が形成されている領域である。この像中には、矢印(A)で示す斜方晶構造による双晶構造に起因する強弾性分域壁および矢印(B)で示すデイスコメンレーション (discommensuration; DC)[16] と呼ばれる線状のコントラストも見られる。ここで、重要なことは、斜方晶構造に起因する強弾性分域の存在にかかわらず電荷・軌道秩序状態による分域が存在していることである。このことは、電荷・軌道秩序状態を特徴づける波数ベクトルの方向は結晶学的方位と 1 対 1 対応しておらず、1 つの強弾性分域内の a 軸および b 軸の両方向を向くことが可能であることを示しており、したがって波数ベクトルの方向を一義的に決定することができない。ここでは、便宜上、その方向を a_0 方向としている。

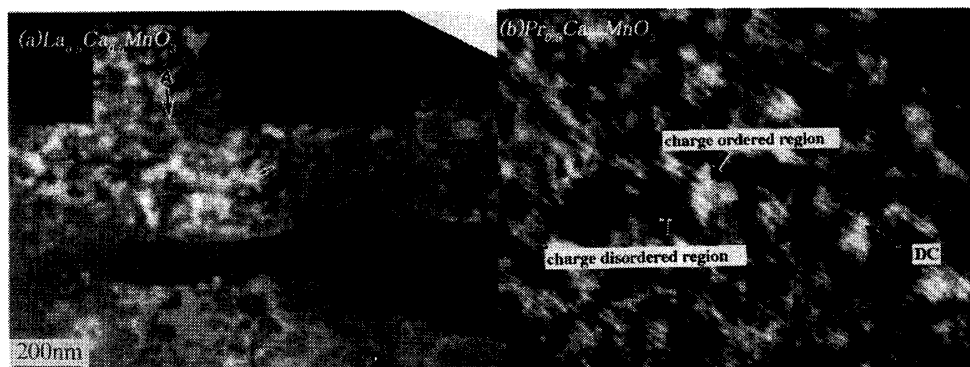


図 7.(a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ および (b) $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ での電荷・軌道秩序状態に関するマイクロ構造

図8は、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序状態を特徴づける波数ベクトルの位置の温度変化を表している。図中において、 T_c および T_N は、それぞれ強磁性転移温度および反強磁性転移温度を表している。電荷・軌道秩序構造を特徴づける超格子反射は、約240K付近において出現する。ここで、 ε は不整合度と呼ばれ、 $\delta=(1/2-\varepsilon)$ で表される量である。この時の超格子反射の位置は、 $\delta=(1/2-\varepsilon)a_0^*$ ($\varepsilon=0.10$)で表される不整合な位置である。温度の低下とともに、 ε の値はゼロに近づき、約135Kにおいてゼロになる。つまり、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造から整合な周期（2倍周期）を持つ電荷・軌道秩序構造へと変化する。（不整合-整合相転移）一方、温度の上昇に対しては、約180Kで ε は急激に変化し、不整合状態となる。ここで注目すべきことは、不整合-整合相転移温度が、磁気的な強磁性相から反強磁性相への相転移温度と一致していることである。図9に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=5/8, 2/3$)での電荷・軌道秩序構造の崩壊過程に伴う波数ベクトルの大きさおよび超格子反射の半値幅の温度変化を示す。図9(a)に示す $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=5/8$)の場合、約250Kにおいて δ は、 $\delta=5/8a_0^*$ から $0.3a_0^*$ へと変化する。一方、超格子反射の半値幅(γ)は、約250K以下の低温領域では、基本格子反射とほぼ同じであるが、温度上昇に伴い、約270Kにおいて、 $\gamma=2.0$ 程度となり、超格子反射は散漫散乱へと変化する。このことは、電荷・軌道秩序構造の相関距離が、短距離化したことを意味している。また、この温度（250K）は、周期が変化しはじめる温度とほぼ一致している。同様な現象が、 $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ においても見出されている（図9(b)）。以上のことから、電荷・軌道秩序構造の秩序/崩壊過程においては、秩序構造の周期が変化するとともに、長距離秩序構造から短距離秩序構造へと変化していることが分かった。

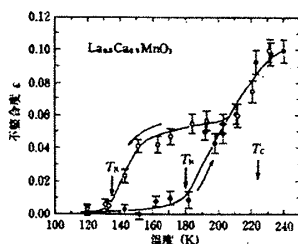


図8. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序状態での不整合度(ε)の温度変化

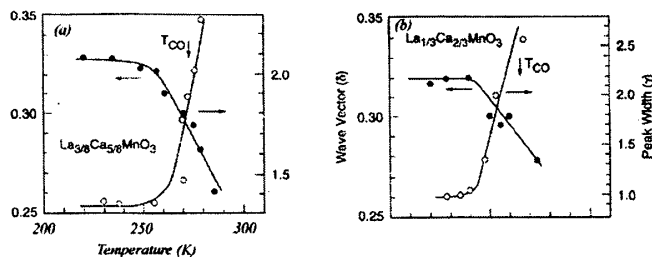


図9. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=5/8, 2/3$)での電荷・軌道秩序構造の崩壊過程に伴う波数ベクトルの大きさおよび超格子反射の半値幅の温度変化

次に、このような不整合-整合相転移に伴うマイクロ構造の温度変化を図10に示す。像中で明るいコントラストとしてみられる領域が電荷・軌道秩序状態が形成されている領域である。強磁性金属状態である約142Kでは電荷・軌道整列状態は約20-30nmの大きさから成るマイクロ分域として存在していることがわかる。ここで、図8(a)で暗いコントラストとして観察される領域は電荷が秩序構造を形成していない領域であり、強磁性金属状態であると同定できる。つまり、約20-30nmの大きさから成る電荷・軌道秩序状態のマイクロ分域と強磁性金属状態のそれとが共存していることわかる。温度を低下させていくと、相転移温度近傍である約135Kでは明るいコントラストの領域は約40-50nmへと成長し、転移温度以下の95Kでは100nm以上の大きさから成る巨視的な分域へと変化する。同じような電荷・軌道秩序状態のマイクロ構造の変化は、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ においても観察されている（図9）[17]。

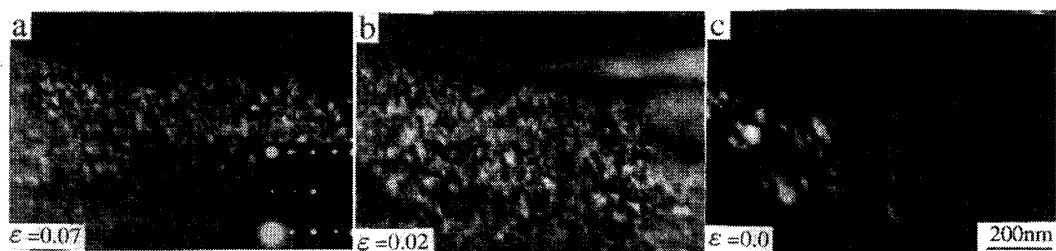


図 10. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ での電荷・軌道秩序構造のマイクロ構造の温度変化

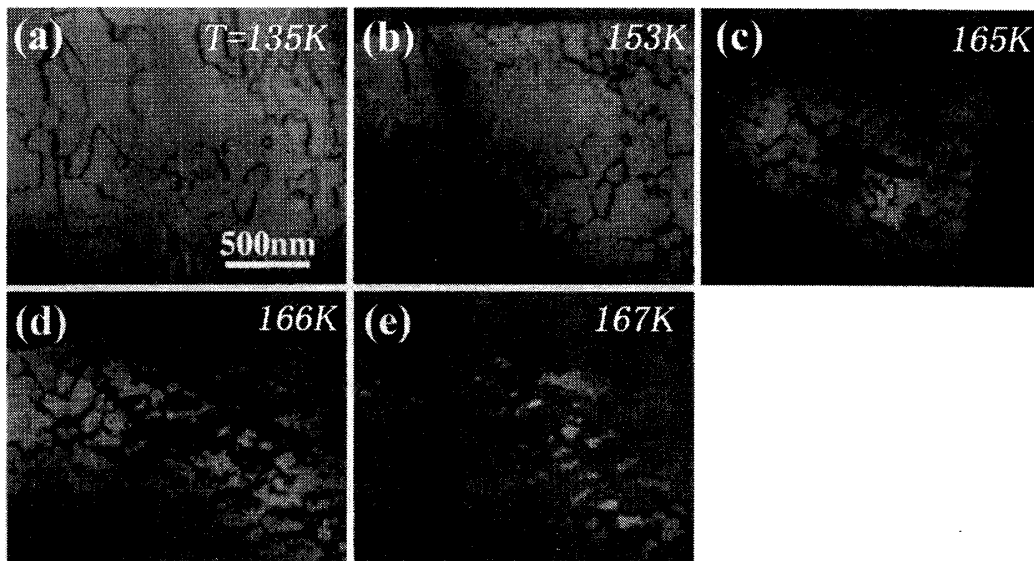


図 11. $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ での電荷・軌道秩序状態のマイクロ構造の温度変化

以上の実験結果から、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の強磁性金属状態は約 20-30nm の大きさを持つ電荷・軌道秩序状態との共存状態であることが明らかとなった。このことは、電荷(Mn^{3+} と Mn^{4+})が秩序化した電荷・軌道秩序状態の領域と電荷が無秩序な状態にある金属状態の領域が数十ナノメートルの大きさとで相分離(電子相分離; electronic phase segregation)していることを示唆している。このような電子相分離に関しては、最近理論的研究が盛んに行われるようになり、マンガン酸化物の物性を理解する上で重要であることが指摘されてきている[18,19]。

4. マンガン酸化物での相分離状態と強磁性磁区構造

上述においては、マンガン酸化物の基底状態のひとつである反強磁性絶縁体状態として特徴づけられる電荷・軌道秩序状態について述べてきた。ここでは、マンガン酸化物でのもうひとつの基底状態である強磁性金属状態に関するマイクロ構造について解説するとともに、マンガン酸化物をはじめ数多くの強相関電子系物質において見出されてきている相分離状態について述べていきたい。

まず、マンガン酸化物の基底状態のひとつである強磁性金属状態でのマイクロ構造、つまり強磁性磁区構造について述べる。強磁性磁区構造を実空間像として可視化する方法には、光磁気効果ファラデー法[20]、スピン偏極 SEM[21]、ローレンツ電子顕微鏡法[22]、電子線ホログラフィー[23]などがある。ここでは、ローレンツ電子顕微鏡法を用いてマンガン酸化物の強磁性磁区構造について調べた結果について紹介する。図 12 にローレンツ電子顕微鏡法の原理図を示す。強磁性体に入射した電子は、ローレンツ力(F)を受けて偏向される。この偏向した電子を利用して磁区観察を行うのがローレンツ顕微鏡法であ

る[22]。透過型電子顕微鏡を用いたローレンツ顕微鏡法にはフレネル(Fresnel)法（図 11(a)）とフーコー(Faucault)法（図 11(b)）がある。図 13 に、 $\text{La}_{0.12}\text{Sr}_{0.88}\text{MnO}_3$ で得られた磁区構造を示す。

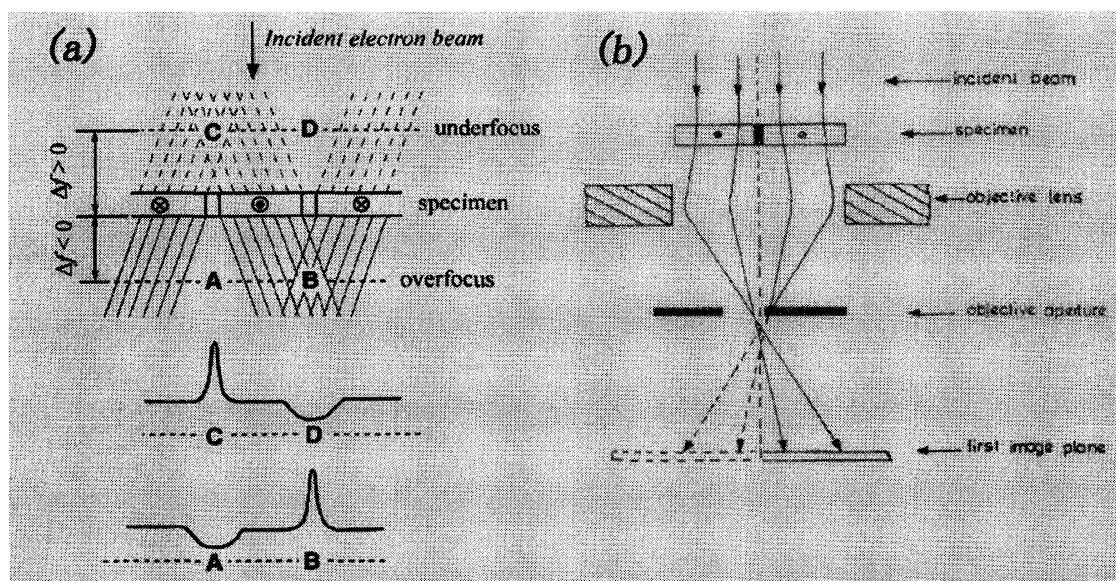


図 12.ローレンツ電子顕微鏡法の原理 (a)フレネル法 (b)フーコー法

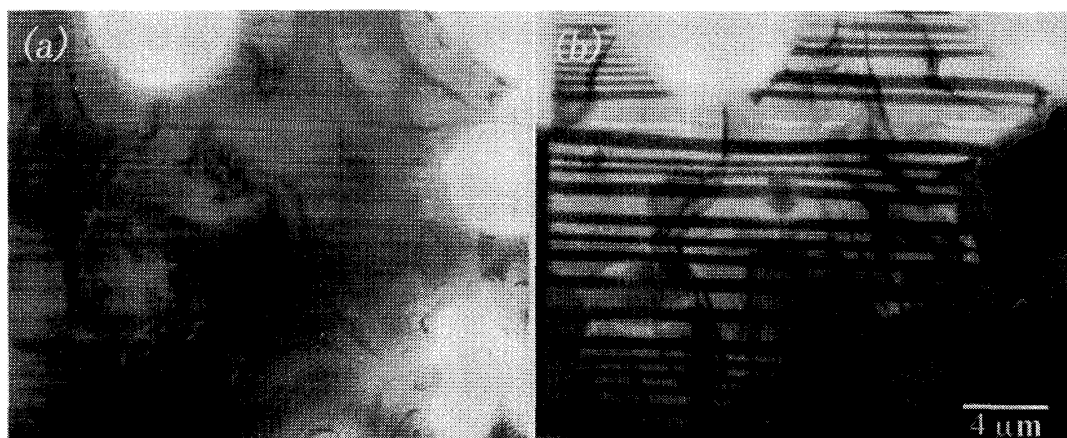


図 13. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.12$) において得られた磁区構造 (a)フレネル法 (b)フーコー法

$\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ の La サイトの一部をイオン半径の大きい Pr で置換することによって生じる相分離状態（強磁性金属状態と電荷・軌道秩序状態の共存状態）について述べる。図 14 に、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ における抵抗率(ρ)の温度依存性を示す。 $x=0$ の場合、温度の低下に伴い ρ は減少し、金属的な挙動を示す。La サイトの一部を Pr イオンで置換すると、 $0 < x < 0.25$ では金属的な挙動を示すものの、 $x > 0.42$ では、温度低下に伴い ρ は上昇し絶縁体的挙動へと変化する。ここで、 $0.25 < x < 0.42$ の組成範囲に着目すると、 ρ は温度の低下に伴い上昇し絶縁体的挙動を示すが、図 14 に示すように、 x を増加させることにより、低温領域で ρ は急激に減少し金属的挙動をとる。しかしながら、低温での電気抵抗 ρ は、 $0 < x < 0.2$ の ρ と比べると依然大きく、系全体が金属状態になっているのではなく、絶縁体状態である電荷・軌道秩序構造と金属状態である強磁性金属状態が共存した、いわゆる相分離状態であると考えられていた[24]。また、電荷・軌道秩序構造による超格子反射を用いた暗視野像の観察から、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) において、80K で電荷・軌道秩序状態が、数ミクロンサイズの大きさと共存していることが明らかにされている[24]。そこで我々は、本物質における相分離状態のマイクロ構造

を明らかにするために、超格子反射を用いた暗視野像を得ることにより、電荷・軌道秩序構造に関するミクロ構造を、また、ローレンツ電子顕微鏡法を用いることにより、強磁性金属状態での強磁性磁区構造の観察を行った。図 15 は、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の 80K で得られた暗視野像(a)およびローレンツ像(b)である。暗視野像中には、電荷・軌道秩序構造による分域構造が明るいコントラストとして観察され、数十ミクロンサイズで電荷・軌道秩序構造が存在していることがわかる。一方、図 15(b)で示すローレンツ像においては、矢印で示すように、強磁性磁区境界による明暗のコントラストが対になって観察され、強磁性状態が、電荷・軌道秩序構造と同じく数十ミクロンのサイズで存在していることがわかった。また、図 15(a)と 15(b)を比較することにより、電荷・軌道秩序構造と強磁性状態は、相異なる領域にそれぞれ数十ミクロンのサイズを持って共存していることが明らかとなった（相分離状態）。

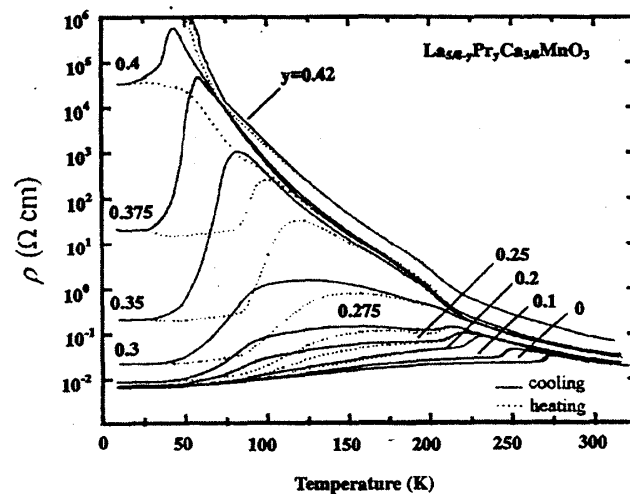


図 14. $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性

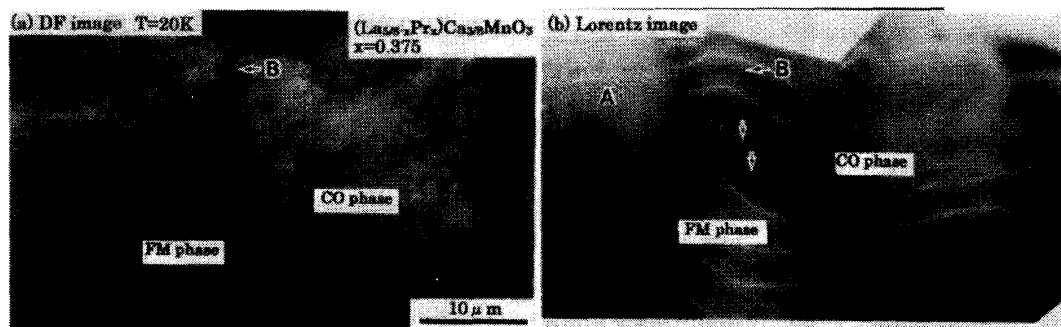


図 15. $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の相分離状態でのミクロ構造

(a)電荷・軌道秩序状態 (b)強磁性金属状態

5.まとめ

回折実験を通して、マンガン酸化物での巨大磁気抵抗効果や電荷・軌道秩序構造の形成を伴う金属-絶縁体転移に関する構造およびその変化について述べた。特に、ここで紹介したマンガン酸化物における相分離状態は、 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ 系に特有の現象ではなく、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系など数多くのマンガン酸化物において見出されている[25,26]。また、理論的な側面からも、相分離状態と巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移との相関が議論されている[13]。マンガン酸化

物が示す巨大磁気抵抗効果などの特異な物性を支配している強磁性状態に関するマイクロ構造については、いまだ未解決な問題が数多くある。ここで紹介したローレンツ電子顕微鏡法などを用いて、強磁性状態でのマイクロ構造について明らかにすることは、巨大磁気抵抗効果などのマンガン酸化物が示す特異な物性を理解するうえで重要であろう。

6.参考文献

1. C.N.R.Rao and A.K.Cheettham, *Adv.Mater* 9, 1009(1997).
2. E.J.Verwey, *Nature* 144, 327(1939). E.J.Verwey, et.al., *J.Chem.Phys.* 15, 181(1947).
3. J.M.Tranquada et al., *Nature* 375, 561(1995).
4. C.H.Chen, S-W.Cheong and S.A.Cooper, *Phys.Rev.Lett.* 71, 2461(1993).
5. N.F.Mott, in *Metal-Insulator transition* 2nd edition 213(1990).
6. T.Matsuno et al., *J.Phys.Soc.Jpn.* 70,1456(2001).
7. P.G.Radaelli et al., *Nature* 416,155(2002).
8. Y.Yamamda, K.Kitsuda, S.Nohdo and N.Ikeda, *Phys.Rev.* B62,12167(2000).
9. P.G.Radaelli et al., *Phys.Rev.* B55, 3015(1997).
10. S.Mori, C.H.Chen and S-W.Cheong, *Nature* 392, 473(1998).
11. A.J.Millis, *Nature* 392, 438(1998). B.G.Levi, *Physics Today* 22 June (1998).
12. 固体物理[巨大磁気伝導の新展開]特集号(1997).
13. A.Moreo, S.Yunoki and E.Dagotto, *Science* 283,2034(1999).
14. S.Mori, C.H.Chen and S-W.Cheong, *Phys.Rev.Lett.* 81, 3972(1998).
15. P.Radaelli et al., *Phys.Rev.Lett.* 81,878(1998).
16. ディスコメンレーションとは、不整合構造において、隣り合う2つの整合構造の境界に存在する位相滑り(phase slip)の領域として定義される。(W.L.McMillan,*Phys.Rev.* B16.643(1976). ディスコメンレーションは、現在までに、2H-TaSe₂(C.H.Chen et al. *Phys.Rev.* B26,184(1982).)合金(Y.Koyama et.al., *Phys.Rev.* B40,5378(1989))や強誘電体(N.Yamamoto et al., *J.Phys.Soc.Jpn.* 61,3178 (1992))など、数多くの物質で観察されている。
17. N.Fukumoto et al., *Phys.Rev.* B60,12963(1999).
18. G.Allodi et al., *Phys.Rev.* B56, 6036(1997).G.Allodi et al., *Phys.Rev.Lett.* 81, 4736(1998).
19. S.Yunoki, A.Moreo and E.Dagotto, *Phys.Rev.Lett.* 81, 5612(1998).
S-Q.Shen and Z.D.Wang, *Phys.Rev.* B58, R8877(1998).
H.Yi and J.Yu, *Phys.Rev.* B58, 11123(1998).
E.Dagotto et al., *Phys.Rev.* B58, 6414(1998).
20. H.Boersch and M.Lambeck, *Z.fur Physik* 154,248(1960).
21. K.Koike and K.Hayakawa, *Jpn. J.Appl.Phys.* 23,605(1974).
22. H.W.Fuller and M.E.Hale, *J.Appl.Phys.* 31,1699(1960).
23. D.Gabor, *Nature*161, 777(1948), *Proc. Roy.Soc. A*197,454(1949).
24. M.Uehara, S.Mori, C.H.Chen and S-W.Cheong, *Nature* 399,560(1999).
25. A.Machida et al., *Phys.Rev.* B62,3883(2000).
26. C.D.Lang et al., *Phys.Rev.* B62,15096(2000).